

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 356**

51 Int. Cl.:

D21C 9/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2010** **E 10251653 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020** **EP 2305881**

54 Título: **Fibras de celulosa reticuladas con fósforo de bajo peso molecular que contiene ácido poliacrílico y método**

30 Prioridad:

29.09.2009 US 569715

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.11.2020

73 Titular/es:

**INTERNATIONAL PAPER COMPANY (100.0%)
6400 Poplar Avenue
Memphis, TN 38197, US**

72 Inventor/es:

**STOYANOV, ANGEL y
MILLER, CHARLES E.**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 792 356 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fibras de celulosa reticuladas con fósforo de bajo peso molecular que contiene ácido poliacrílico y método

5 El campo de la presente invención se relaciona con las fibras de celulosa de pulpa de madera que se han reticulado con ácido poliacrílico.

10 Las fibras celulósicas son un componente básico de los productos absorbentes, tales como los pañales. Estas fibras forman una estructura absorbente de líquidos, un elemento funcional clave en el producto absorbente. La pulpa de pelusa celulósica, una forma de fibras celulósicas es una fibra preferida para esta aplicación debido a que se forma una estructura de fibra absorbente de líquidos con gran volumen vacío. Esta estructura, sin embargo, tiende a colapsar con la humectación. El colapso o la reducción en el volumen de la estructura de la fibra reduce el volumen de líquido que puede retenerse en la estructura humedecida e inhibe la absorción de líquido en la porción no humedecida de la estructura de fibra de celulosa. En consecuencia, la capacidad potencial de la estructura de fibra seca de alto volumen nunca se realiza y es el volumen húmedo de la estructura de fibra lo que determina la capacidad de retención de líquido de la estructura total de la fibra.

20 Además, la capacidad de un producto absorbente que contiene fibras celulósicas para adquirir y distribuir líquido inicialmente dependerá, generalmente, del volumen seco y de la estructura capilar del producto. Sin embargo, la capacidad de un producto para adquirir líquido adicional en agresiones posteriores dependerá del volumen húmedo del producto. Las fibras celulósicas, aunque son absorbentes, tienden a colapsar al humedecerse y a retener el líquido absorbido cerca del punto de entrada del líquido. La incapacidad de las fibras celulósicas humedecidas en productos absorbentes para adquirir y distribuir más líquido a sitios alejados de la agresión del líquido puede atribuirse a una tasa de adquisición disminuida debido en parte a la pérdida de volumen de la fibra asociada con la absorción de líquido. Los productos absorbentes hechos de pulpa de pelusa celulósica, una forma de fibras celulósicas, que tienen un volumen vacío extremadamente alto, pierden volumen durante la adquisición de líquido y la capacidad de absorber y adquirir líquido adicionalmente, causando saturación local.

30 Las fibras celulósicas reticuladas intrafibras y las estructuras de fibra formadas a partir de fibras celulósicas reticuladas intrafibras generalmente tienen un volumen húmedo mejorado en comparación con las fibras no reticuladas. El volumen mejorado es una consecuencia de la rigidez, la torsión y el rizado impartido a la fibra como resultado de la reticulación. En consecuencia, las fibras reticuladas se incorporan ventajosamente en productos absorbentes para mejorar su volumen húmedo y la tasa de adquisición de líquidos y también para reducir el rehumedecimiento.

35 Los ácidos policarboxílicos se han usado para reticular las fibras celulósicas. Ver, por ejemplo, la patente de EE.UU. núm. 5,137,537; la patente de EE.UU. núm. 5,183,707; y la patente de EE.UU. núm. 5,190,563. Estas referencias describen estructuras absorbentes que contienen fibras celulósicas individualizadas reticuladas con un ácido policarboxílico C2-C9. Las estructuras absorbentes hechas de estas fibras individualizadas reticuladas exhiben una mayor resistencia en seco y en húmedo y tienen una mejor capacidad de respuesta a la humectación en relación con las estructuras que contienen fibras no reticuladas. Además, un agente reticulante policarboxílico preferido, el ácido cítrico, está disponible en grandes cantidades a precios relativamente bajos, haciéndolo comercialmente competitivo con el formaldehído y los productos de adición de formaldehído.

45 A pesar de las ventajas que proporcionan los agentes de reticulación de ácido policarboxílico, las fibras celulósicas reticuladas con ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular (monoméricos) como el ácido cítrico, tienden a perder sus enlaces cruzados con el tiempo y revirtiéndose a fibras no reticuladas. Por ejemplo, las fibras reticuladas con ácido cítrico muestran una pérdida considerable de reticulaciones durante el almacenamiento. Dicha reversión de la reticulación generalmente anula el propósito de la reticulación de la fibra, que es aumentar el volumen y la capacidad de la fibra. Por lo tanto, la vida útil de las fibras reticuladas con estos ácidos policarboxílicos es relativamente corta y hace que las fibras sean algo limitadas en su utilidad. Sin embargo, las fibras reticuladas con ácido policarboxílico polimérico exhiben una densidad que permanece sustancialmente sin cambios durante la vida útil de las redes fibrosas preparadas a partir de estas fibras. Ver, por ejemplo, la patente de EE.UU. núm. 6,620,865. Esta resistencia al envejecimiento o reversión de la densidad se relaciona con la formación de múltiples reticulaciones intrafibras estables usando agentes reticulantes de ácido policarboxílico polimérico. En contraste, las fibras de celulosa reticuladas con ácido cítrico muestran un aumento considerable de densidad, acompañado de una pérdida de volumen y de la capacidad absorbente con el tiempo. Generalmente, el aumento en la densidad indica una disminución en el nivel de reticulación (es decir, reversión) en las fibras. Además del aumento de la densidad, la pérdida de reticulación en la red fibrosa da como resultado una red menos voluminosa y, en consecuencia, una capacidad absorbente y capacidad de adquisición de líquido disminuidas.

60 La razón de la diferencia en la reversión es que la molécula de ácido cítrico participa con dos de sus grupos carboxilo en la reacción de reticulación, mientras que la molécula de ácido poliacrílico participa con muchos de sus grupos carboxilo.

Desafortunadamente, el ácido cítrico o los agentes de reticulación de ácido α -hidroxi policarboxílico monomérico pueden causar también decoloración (es decir, amarillamiento) de las fibras celulósicas blancas a las elevadas temperaturas requeridas para efectuar la reacción de reticulación.

El blanqueo es un método común para aumentar el brillo de la pulpa de celulosa. La práctica de la industria para mejorar la apariencia de la pulpa de pelusa celulósica es blanquear la pulpa hasta niveles de brillo cada vez más altos (Asociación Técnica de la Industria de la Pulpa y el Papel ("TAPPI") o la Organización Internacional de Normalización ("ISO")). Los agentes blanqueadores tradicionales incluyen cloro elemental, dióxido de cloro e hipocloritos. Sin embargo, el blanqueo es costoso, perjudicial para el medio ambiente y, a menudo, es una fuente de cuellos de botella en la fabricación. La preferencia generalizada de los consumidores por una pulpa más blanca y brillante impulsa a los fabricantes a seguir estrategias de blanqueo cada vez más agresivas. Aunque las pulpas altamente blanqueadas son "más blancas" que sus primas menos blanqueadas, estas pulpas todavía son de color amarillo-blanco. Un producto amarillo-blanco es indeseable. Innumerables estudios sugieren que los consumidores claramente prefieren un color azul-blanco sobre un color amarillo-blanco. El primero se percibe como más blanco, es decir, "fresco", "nuevo" y "limpio", mientras que el segundo se considera como "viejo", "descolorido" y "sucio".

Además de la decoloración de la fibra, olores desagradables también pueden estar asociados con el uso de ácidos α -hidroxilo carboxílicos tales como el ácido cítrico. Recientemente, se descubrió que el olor característico asociado con las fibras celulósicas reticuladas con ácido cítrico podría eliminarse y mejorar el brillo al poner en contacto las fibras con una solución alcalina (por ejemplo, una solución acuosa de hidróxido de sodio) y un agente oxidante de blanqueo (por ejemplo, peróxido de hidrógeno). Ver la patente de EE.UU. núm. 5,562,740. En el método, la solución alcalina eleva el pH de la fibra terminada preferiblemente en el intervalo de 5,5-6,5 de aproximadamente 4,5. Esto, en combinación con el agente oxidante de blanqueo, elimina las características de olor a "humo y quemado" de las fibras reticuladas con ácido cítrico. El agente oxidante de blanqueo también ayuda a aumentar el brillo del producto final.

El documento US 2006/118255 describe una pulpa reticulada y un método para fabricar la misma. En particular, el documento US 2006/118255 describe, *entre otros*, monoalquil-fosfinatos sustituidos.

El documento WO 02/084024 también describe a una pulpa reticulada y un método para preparar la misma. En particular, el documento WO 02/084024 describe, *entre otros*, monoalquil-fosfinatos sustituidos.

El documento US 5,998,511 describe fibras celulósicas reticuladas con ácido policarboxílico polimérico. En particular, el documento US 5,998,511 describe, *entre otros*, monoalquil-fosfinatos sustituidos.

El documento US 2003/121623 describe fibras celulósicas reticuladas con ácido policarboxílico. En particular, el documento US 2003/121623 divulga, *entre otros*, monoalquil-fosfinatos sustituidos.

El documento WO 95/34710 describe fibras celulósicas individualizadas reticuladas con polímeros de ácido poliacrílico. En particular, el documento WO 95/34710 describe, *entre otros*, monoalquil-fosfinatos sustituidos.

Por consiguiente, existe la necesidad de fibras celulósicas reticuladas que tengan un volumen ventajoso y brillo y blancura mejorados. La presente invención busca satisfacer estas necesidades y proporciona otras ventajas relacionadas.

El agente de reticulación de ácido poliacrílico de la presente invención es un ácido poliacrílico, que tiene fósforo incorporado en la cadena polimérica (como un fosfinato) mediante la introducción de hipofosfito de sodio durante el proceso de polimerización, con un peso molecular en el intervalo de 2300 a 2700 y una viscosidad Brookfield de menos de 200 cP. Dos agentes de reticulación de ácido poliacrílico son productos de Rohm & Haas: Aquaset 1676 (QRXP 1676) y QRXP 1708. En la presente invención (Tipo 1676), el agente de reticulación de ácido poliacrílico tiene un peso molecular en el intervalo de 2300 a 2700 y una viscosidad Brookfield inferior a 200 cP. En una realización de la descripción (Tipo 1708), el agente de reticulación de ácido poliacrílico tiene un peso molecular en el intervalo de 1000 a 1400 y una viscosidad Brookfield inferior a 100 cP. Como ejemplo de la técnica anterior, la viscosidad de Acumer 9932 (Tipo 9932) es 320 cP y el peso molecular es 4000.

Las fibras celulósicas reticuladas con ácido poliacrílico se pueden preparar aplicando ácido poliacrílico a las fibras celulósicas en una cantidad suficiente para efectuar la reticulación intrafibra. La cantidad aplicada a las fibras celulósicas puede ser de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 por ciento en peso basado en el peso total de las fibras. En una realización, el agente de reticulación en una cantidad de aproximadamente 4 hasta aproximadamente 6 por ciento en peso basado en el peso total de fibras secas.

Aunque no es necesario, las fibras celulósicas reticuladas con ácido poliacrílico de la presente invención pueden prepararse usando un catalizador de reticulación. Los catalizadores adecuados pueden incluir sales ácidas, tales como cloruro de amonio, sulfato de amonio, cloruro de aluminio, cloruro de magnesio, nitrato de magnesio, y más preferiblemente sales de metales alcalinos de ácidos que contienen fósforo, como ácido fosfórico, polifosfórico, fosforoso e hipofosforoso. En una realización, el catalizador de reticulación es hipofosfito de sodio. La cantidad de catalizador utilizada puede variar de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5 por ciento en peso en base al peso total de fibras secas.

Las fibras celulósicas útiles para fabricar las fibras celulósicas reticuladas con ácido poliacrílico blanqueado de la invención se derivan principalmente de pulpa de madera. Las fibras de pulpa de madera adecuadas para usar con la invención se pueden obtener a partir de procedimientos químicos bien conocidos tales como los procedimientos kraft y al sulfito, con o

sin blanqueo posterior. Las fibras de pulpa también se pueden procesar por métodos termomecánicos, quimi-termomecánicos, o combinaciones de los mismos. La fibra de pulpa preferida se produce por métodos químicos. Se pueden usar fibras de madera molida, fibras de pulpa de madera recicladas o secundarias, y fibras de pulpa de madera blanqueadas y sin blanquear. Un material de partida preferido se prepara a partir de especies madereras de coníferas de fibra larga, como pino del sur, abeto Douglas, píceas y abeto de Canadá. Los detalles de la producción de fibras de pulpa de madera son bien conocidos por los expertos en la técnica. Las fibras adecuadas están disponibles en el mercado en varias compañías, incluyendo la Weyerhaeuser Company. Por ejemplo, las fibras adecuadas de celulosa producidas a partir de pino del sur que se pueden usar para hacer la presente invención están disponibles en Weyerhaeuser Company bajo las designaciones CF416, CF405, NF405, NB416, FR416, FR516, PW416 y PW405.

Las fibras de celulosa reticuladas con ácido poliacrílico útiles para hacer la presente invención pueden prepararse mediante un sistema y aparato como se describe a continuación. Brevemente, las fibras se preparan mediante un sistema y aparato que incluye un dispositivo para transportar una esterilla o red de fibras de celulosa a través de una zona de tratamiento de fibras; un aplicador para aplicar una sustancia de tratamiento desde una fuente a las fibras en la zona de tratamiento de fibras; una desfibradora para separar las fibras individuales de celulosa que comprende la esterilla para formar una fibra de salida compuesta de fibras de celulosa sustancialmente intactas y esencialmente individualizadas; un secador acoplado a la desfibradora para la evaporación instantánea de la humedad residual; y una zona de temperatura controlada para el calentamiento adicional de las fibras y un horno para curar el agente de reticulación, para formar fibras reticuladas individualizadas curadas y secas.

Como se usa en la presente descripción, el término "esterilla" se refiere a cualquier estructura de lámina no tejida que comprende fibras de celulosa u otras fibras que no están unidas covalentemente entre sí. Las fibras incluyen fibras obtenidas a partir de pulpa de madera o de otras fuentes incluyendo trapo de algodón, cáñamo, hierbas, caña, tallos de maíz, hojas de maíz, u otras fuentes adecuadas de fibras de celulosa que puedan ser dispuestas en una lámina. La esterilla de fibras de celulosa está preferiblemente en forma de lámina extendida, y puede ser una de varias láminas embaladas de tamaño discreto o puede ser un rollo continuo.

Cada esterilla de fibras de celulosa es transportada por un dispositivo de transporte, por ejemplo, una cinta transportadora o una serie de rodillos accionados. El dispositivo de transporte lleva las esterillas a través de la zona de tratamiento de las fibras.

En la zona de tratamiento de las fibras, se aplica una disolución del agente de reticulación a la esterilla de fibras de celulosa. La solución del agente de reticulación se aplica preferiblemente a una o ambas superficies de la esterilla usando uno cualquiera de una variedad de métodos conocidos en la técnica, que incluyen pulverización, laminación o inmersión. Una vez que se ha aplicado la disolución del agente de reticulación a la esterilla, la disolución se puede distribuir uniformemente por toda la esterilla, por ejemplo, pasando la esterilla a través de un par de rodillos.

Después de que las fibras de la esterilla se hayan tratado con el agente de reticulación, la esterilla impregnada se desfibrila alimentando la esterilla a través de un molino de martillos. El molino de martillos sirve para desintegrar la esterilla en sus fibras de celulosa individuales componentes, que luego son transportadas por aire a través de una unidad de secado para eliminar la humedad residual. En una realización preferida, la esterilla fibrosa se desfibrila en húmedo.

La pulpa tratada resultante es luego transportada por aire a través de una zona de calentamiento adicional (por ejemplo, un secador) para llevar la temperatura de la pulpa a la temperatura de curado. En una realización, el secador comprende una primera zona de secado para recibir las fibras y para eliminar la humedad residual de las fibras mediante un método de secado instantáneo, y una segunda zona de calentamiento para el curado del agente de reticulación. Alternativamente, en otra realización, las fibras tratadas son sopladas a través de un secador instantáneo para eliminar la humedad residual, se calientan a una temperatura de curado y luego se transfieren a un horno donde las fibras tratadas se curan posteriormente. En general, las fibras tratadas se secan y luego se curan durante un tiempo suficiente y a una temperatura suficiente para efectuar la reticulación. Típicamente, las fibras se secan en horno y se curan durante aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 minutos a una temperatura de aproximadamente 120 °C hasta aproximadamente 200 °C.

Las fibras hechas de acuerdo con la presente invención tienen combinaciones únicas de rigidez y elasticidad, que permiten que las estructuras absorbentes hechas de las fibras mantengan altos niveles de absorción y exhiban altos niveles de elasticidad y una capacidad de respuesta expansiva al humedecimiento de una estructura absorbente seca y comprimida.

Las fibras reticuladas con los agentes de reticulación poliacrílicos que tienen fosfinatos en la cadena polimérica y que tienen pesos moleculares inferiores a 3000 proporcionan fibras reticuladas que tienen mayor volumen húmedo, menor densidad 5K, mayor brillo ISO y menor Hunter b, que los agentes de reticulación de ácido poliacrílico que no tienen fosfinatos en la cadena polimérica o agentes de reticulación de ácido poliacrílico que tienen fosfinatos en la cadena polimérica y que tienen pesos moleculares más altos.

Volumen húmedo

Método para determinar el volumen húmedo de la fibra. El volumen húmedo de las fibras celulósicas reticuladas se determinó mediante el analizador de calidad de absorción de fibra (FAQ) (Weyerhaeuser Co. Federal Way, Washington) utilizando el siguiente procedimiento.

- 5 En el procedimiento, se pasa una muestra de 4 gramos de la pulpa a través de un molino de púas para abrir la pulpa y luego tenderla al aire en un tubo. El tubo se coloca en el analizador FAQ. Luego, un émbolo desciende sobre la almohadilla de pelusa a una presión de 0,6 kPa y se mide la altura de la almohadilla y se determina el volumen de la almohadilla a partir de la altura de la almohadilla.
- 10 El peso se incrementa para alcanzar una presión de 2,5 kPa y se recalcula el volumen. El resultado son dos mediciones del volumen en la pulpa de pelusa seca a dos presiones diferentes. Mientras está bajo la presión de 2,5 kPa, se introduce agua en la parte inferior del tubo (parte inferior de la almohadilla). Se mide el tiempo requerido para que el agua alcance el émbolo. A partir de esto, se determina la velocidad y el tiempo de absorción. También se calcula el volumen final de la almohadilla húmeda a 2,5 kPa. Luego se extrae el émbolo del tubo y se deja que la almohadilla húmeda se expanda durante 60 segundos. El émbolo se vuelve a aplicar a 0,6 kPa y se determina el volumen. El volumen final de la almohadilla húmeda a 0,6 kPa se considera el volumen húmedo (cm³/g) de la pulpa producto.

Ensayo de densidad de 5K

- 20 El ensayo de densidad de 5K en la presente descripción es una medida de la rigidez de la fibra y de la resiliencia en seco de una estructura hecha de las fibras (es decir, la capacidad de la estructura de expandirse al liberar la fuerza de compresión aplicada mientras las fibras están en condiciones sustancialmente secas) y se lleva a cabo de acuerdo con el siguiente procedimiento:
- 25 A partir de las fibras para las que se está determinando la resistencia en seco, se prepara una almohadilla cuadrada de cuatro pulgadas por cuatro pulgadas tendida al aire con una masa de aproximadamente 7,5 g, y se comprime, en estado seco, mediante una prensa hidráulica a una presión de 5000 psi, y la presión se libera rápidamente. La almohadilla se invierte y la presión se repite y se libera. El grosor de la almohadilla se mide después de presionar (medidor de grosor Ames). Se toman cinco lecturas de grosor, una en el centro y a 0,001 pulgadas de cada una de las cuatro esquinas y se promedian los cinco valores. La almohadilla se recorta a 10,2 cm por 10,2 cm (4 pulgadas por 4 pulgadas) y luego se pesa. La densidad después del prensado se calcula como masa/(área X grosor). En la presente descripción, esta densidad se denota como densidad 5K. Cuanto más bajos son los valores en la prueba de densidad de 5K, es decir, la densidad después del prensado, mayor es la rigidez de la fibra y mayor es la resiliencia en seco.

35 Blancura y brillo

- El *Diccionario Webster* define el blanco como "el color del objeto de mayor luminosidad característicamente percibido como perteneciente a objetos que reflejan difusamente casi toda la energía incidente en todo el espectro visible". Utilizado como sustantivo o adjetivo, blanco se define como "libre de color". La mayoría de los productos naturales y manufacturados nunca están "libres de color". Ya sea que el producto "blanco" sea pulpa de pelusa, papel, textiles, plásticos o dientes, casi siempre hay un color intrínseco, aparte del blanco, asociado con él. Considere dos objetos hipotéticos. El primero cumple con la definición de blanco del Webster: uno caracterizado por un espectro plano de alta reflectancia y un segundo, que es el primero con una pequeña cantidad de colorante azul agregado (resultando en un espectro desigual). La mayoría de las personas juzgarán que el segundo es más blanco, a pesar de que su reflectancia total es menor en ciertas regiones espectrales. El primero será juzgado como "amarillo-blanco", mientras que el segundo será "azul-blanco". Además, con la subjetividad de la visión humana del color, inconscientemente se hacen ciertas asociaciones. Azul-blanco se asocia con "limpio y puro", mientras que "amarillo-blanco" denota "sucio, viejo o impuro". En consecuencia, los tipos y cantidades de rellenos y colorantes, los tonos que son apropiados (por ejemplo, rojo-azul, verde-azul) y la graduación óptica óptima para el objetivo han sido objeto de considerable interés.

- 50 El atributo de blancura, no el brillo TAPPI, se correlaciona mejor con la preferencia del cliente por la blancura del producto. Cuando las personas tienen la opción de elegir entre dos productos que tienen el mismo brillo TAPPI, generalmente se prefiere el producto que exhibe el atributo de blancura más alto. La aplicación de la blancura CIE es solo una medida de dicho atributo de blancura. De manera similar, se prefiere un producto que tenga una blancura más alta que el producto con el que se está comparando incluso cuando el primero exhibe un brillo más bajo. El brillo TAPPI en Norteamérica y el brillo ISO (ISO BRT) en el resto del mundo son estándares específicos de la industria de la pulpa y el papel que se utilizan para cuantificar libremente la "blancura" de un producto. Independientemente de qué estándar se aplique, TAPPI o ISO, el brillo se define como el porcentaje de reflectancia del producto medido a una longitud de onda efectiva de 457 nm. En general, la industria percibe que un mayor brillo implica una mayor blancura, pero este no es siempre el caso. Debido a que el brillo es una medida de banda limitada tomada en el extremo azul del espectro visible, esencialmente mide cuán azul es un producto. Si se confía en una especificación de brillo, es posible maximizar el brillo TAPPI y, sin embargo, producir un producto que se vea azul, no blanco. El brillo proporciona poca indicación de cuán blanco es un producto, ni dice nada sobre su luminosidad, matiz o saturación. Como especificación de blancura, es insuficiente. Tal es el peligro de buscar brillo cuando la blancura es el objetivo principal.

65

Los valores Hunter L , a y b se utilizan para designar los valores medidos de tres atributos de apariencia del color de la superficie de la siguiente manera: L representa la luminosidad, aumentando de cero para el negro a 100 para el blanco perfecto; a representa enrojecimiento cuando es positivo, verdor cuando es negativo y cero para gris; y b representa amarillez cuando es positivo, azulado cuando es negativo y cero para el gris. El concepto de colores opuestos fue propuesto por Hering en 1878. Desde la década de 1940, una serie de dimensiones L , a , b medibles se han definido mediante ecuaciones que las relacionan con las cantidades básicas de triestímulo CIE XYZ definidas en el documento CIE No. 15. Los valores medidos para un color dado dependerán del espacio de color en el que se expresan [(TAPPI T 1213 sp-98 "Terminología de mediciones ópticas (relacionadas con la evaluación de la apariencia del papel")].

La medición básica del color se realiza utilizando instrumentos disponibles comercialmente (por ejemplo, Technibrite MicroTB-1C, Technydine Corp.). El instrumento escanea mediante los filtros de brillo y color. Se toman cincuenta lecturas en cada posición del filtro y se promedian. Las mediciones se reportan como Brillo, $R(X)$, $R(Y)$, y $R(Z)$. El brillo es el brillo ISO (457 nm), $R(X)$ es la reflectancia roja absoluta (595 nm), $R(Y)$ es la reflectancia verde absoluta (557 nm) y $R(Z)$ es la reflectancia azul absoluta (455 nm). Las funciones de triestímulo CIE X, Y y Z se calculan de acuerdo con las siguientes ecuaciones: $X = 0,782 R(X) + 0,198 R(Z)$, $Y = R(Y)$ y $Z = 1,181 R(Z)$. A continuación, los valores L , a y b se calculan utilizando las ecuaciones establecidas (Technibrite Micro TB-1C Instruction Manual TTM 575-08, 30 de octubre de 1989). El índice de blancura, $WI_{(CDM-L)}$, se calculó de acuerdo con la ecuación, $WI_{(CDM-L)} = L - 3b$, de acuerdo con TAPPI T 1216 sp-98 (TAPPI T 1216 sp-98 " Índices de blancura, amarillez, brillo y factor de reflectancia luminosa").

Ensayo de penetración de la red

Este método se usa para medir el tiempo para la química de reticulación a la concentración apropiada para penetrar completamente en la lámina de pulpa. El principio de funcionamiento es similar a un Hercules Size Tester (Tappi T530 om-02). Se coloca una muestra de hoja de pulpa de diámetro mínimo de 1" o una tira de 1" sobre una abertura. La luz de un LED blanco brillante se dirige a través de la abertura hacia la parte inferior de la lámina de pulpa. Usando una fotocelda, se mide continuamente la reflectancia del lado inferior de la lámina de pulpa usando un sistema de adquisición de datos (por ejemplo, hardware Dataq Instruments DI-700 y software Windaq). El líquido de muestra (0,75 ml) se agrega a un pocillo de 1/2" de diámetro colocado en la parte superior de la lámina de pulpa (por ejemplo, mediante una pipeta automática). El tiempo inicial se anota cuando se adiciona el líquido y se monitoriza la reflectancia. Se mide el tiempo para que la muestra se absorba por todo el grosor de la lámina de pulpa de arriba hacia abajo.

En los ejemplos, se usaron los siguientes agentes de reticulación de ácido poliacrílico no fosfinados: un producto Alco: Aquatreat AR900A (Tipo 900) que tiene un peso molecular de 2600; un producto Rohm & Haas: Acumer 1020 (Tipo 1020) que tiene un peso molecular de 2000; Productos BASF: Sokalan PA 15 (Tipo 15) con un peso molecular de 1200, Sokalan PA 20PN (Tipo 20) con un peso molecular de 2500, Sokalan PA 25 CL PN (Tipo 25) con un peso molecular de 4000 y Sokalan PA 30 CL PN (Tipo 30) que tiene un peso molecular de 8000. También se usaron los siguientes agentes de reticulación de ácido poliacrílico fosfinado Rohm & Haas que tienen dialquifosfinatos en la cadena polimérica: Aquaset 1676 (QRXP 1676) (también llamado Tipo 1676), que tiene un peso molecular de 2500; Acumer 9932 (Tipo 9932) que tiene un peso molecular de 4000; y QRXP 1708 (Tipo 1708) que tiene un peso molecular de 1200. También se probó otro agente de reticulación Rohm & Haas con un peso molecular entre 1200 y 2500 (Tipo 1700).

En los siguientes ejemplos, las fibras de pulpa kraft de pino del sur se trataron con el agente de reticulación de ácido poliacrílico. Se especifica la cantidad en peso (% COP) de agente de reticulación en la hoja de pulpa. En algunos ejemplos, las fibras también se trataron con un catalizador, hipofosfito de sodio (SHP), y la cantidad en peso (% COP) se especifica en las Tablas. Las fibras se curaron a la temperatura de curado en el período de tiempo especificado (tiempo de curado). En algunos casos, las fibras se blanquearon con peróxido de hidrógeno e hidróxido de sodio, o simplemente con peróxido de hidrógeno. Se especifica la cantidad de producto químico por tonelada métrica seca al aire (ADMT). Las características de la fibra se midieron mediante los ensayos mencionados anteriormente.

A partir de los ejemplos, se puede ver que el agente de reticulación de ácido poliacrílico que tiene un dialquifosfinato en la cadena polimérica y que tiene un peso molecular inferior a 3000 proporciona mejor brillo, mejor índice de blancura, mejor volumen húmedo y mejor densidad 5K que los agentes de reticulación de ácido poliacrílico de mayor peso molecular que tienen dialquifosfinatos en la cadena polimérica y mucho mejores que aquellos agentes de reticulación con ácido poliacrílico que no tienen dialquifosfinatos en la cadena polimérica.

En la Tabla 1, dos pulpas se reticularon con Aquaset 1676 con un peso molecular de 2500. Las fibras reticuladas tienen un volumen húmedo más alto, una densidad 5K más baja, un brillo ISO más alto y un Hunter b más bajo que las pulpas tratadas con Acumer 9932 que tienen un peso molecular de 4000. No se usa catalizador. Esto también es válido en gran medida cuando se usa un catalizador, pero las diferencias son menores.

En la Tabla 2, se comparó el volumen de AFAQ a 0,6 kPa y densidad 5K para varios agentes de reticulación de ácido poliacrílico. El volumen húmedo de las fibras tratadas con Aquaset 1676 (sin catalizador) es notablemente más alto que los otros agentes de reticulación, incluido el Acumer 9932, y la densidad 5K del Aquaset 1676 es notablemente más baja (mejor) que los otros agentes de reticulación, incluido el Acumer 9932. Nuevamente, la aplicación y el curado del agente de reticulación fue como se describió anteriormente. Había 5 % en peso de agente de reticulación en la pulpa. No se usó catalizador para los agentes de reticulación Aquaset y Acumer. Los otros agentes de reticulación tenían 0,175 % en peso

ES 2 792 356 T3

de SHP en la pulpa. Los agentes de reticulación Aquaset y Acumer se curaron a 380 °F durante 5 minutos. Los otros agentes de reticulación se curaron a 370 °F durante 7 minutos. Las densidades de los volúmenes húmedos de AFAQ en centímetros cúbicos/gramo (cc/g) fueron 17,89 para Aquaset 1676, 16,89 para Acumer 9932, 16,02 para Sokalan PA 30 CL PN, 15,76 para Sokalan PA 25 CL PN, 15,72 para Sokalan PA 20 PN y 14,41 para Sokalan PA 15. La densidad 5K en gramos/centímetros cúbicos (g/cc) fue de 0,124 para Aquaset 1676, 0,145 para Acumer 9932, 0,181 para Sokalan PA 30 CL PN, 0,193 para Sokalan PA 25 CL PN, 0,218 para Sokalan PA 20 PN y 0,266 para Sokalan PA 15.

Tabla 1

Ej.	Pulpa	Agente de reticulación			SHP	Temp. de curado	Tiempo de curado	Volumen Húmedo AFAQ	Densidad 5K	ISO BRT	Valor de Hunter <i>b</i>
		Tipo	MW	%COP							
				%COP	%COP	°F	min.	cc/g	g/cc	%	-
1*	NF405	9932	4000	5	-	380	5	16,97	0,124	79,3	8,37
2	NF405	1676	2500	5	-	380	5	17,87	0,113	79,8	8,26
3*	NF405	9932	4000	5	0,625	380	5	17,82	0,119	80,4	8,11
3	NF405	1676	2500	5	0,625	380	5	17,76	0,111	80,9	7,82
5*	CF405	9932	4000	5	-	380	5	16,89	0,145	80,1	7,88
6	CF405	1676	2500	5	-	380	5	17,89	0,124	80,6	7,64
7*	CF405	9932	4000	5	0,625	380	5	17,61	0,128	80,9	7,46
8	CF405	1676	2500	5	0,625	380	5	17,94	0,117	80,8	7,48

Tabla 2

Ej	Pulpa	Agente de reticulación			SHP	Temp. de curado	Tiempo de curado	Volumen Húmedo AFAQ	Densidad 5K	ISO BRT	WI _(CDM-L)
		Tipo	MW	%COP							
				%COP	°F	min	cc/g	g/cc	%	-	
9*	CF416	15	1200	5	0,175	370	7	14,41	0,266	77,6	68,9
10	CF416	20	2500	5	0,175	370	7	15,72	0,218	75,2	66,6
11	CF416	1676	2500	5	-	380	5	17,89	0,124	78,6	71,2
12*	CF416	25	4000	5	0,175	370	7	15,78	0,193	75,5	66,7
13*	CF416	9932	4000	5	-	380	5	16,89	0,146	-	-
14*	CF416	30	8000	5	0,175	370	7	16,02	0,181	73,9	63,1

* ejemplo no según la presente invención

Tabla 3

Ej	Pulpa	Agente de reticulación			SHP	Temp. de curado	Tiempo de curado	Densidad 5K	ISO BRT	Hunter <i>b</i>
		Tipo	MW	%COP						
				%COP	°F	min.	g/cc	%	-	
15	CF416	1676	2500	6	0,210	380	5	0,153	82,7	6,85
16*	CF416	1708	1200	6	0,210	380	5	0,142	81,9	7,36
17	CF416	1676	2500	9	0,315	380	5	0,134	81,5	7,32
18*	CF416	1708	1200	9	0,315	380	5	0,117	81,0	7,99

Tabla 4

Ej	Pulpa	Agente de reticulación			Temp. de curado	Tiempo de curado	ISO BRT	Índice de blancura	Hunter <i>b</i>
		Tipo	MW	%COP					
				%COP	°F	min	%	-	-
19	NF 405	1676	2500	8	350	7	83,5	74,89	6,97
20	NF 405	1020	2000	8	356	7	77,3	67,17	9,03
21	NF 405	900	2600	8	356	7	79	69,58	8,39

Tabla 5

Ej.	Pulpa	Agente de reticulación		SHP	Temp. de curado °F	Tiempo de curado min.	Post-blanqueo		Volumen Húmedo AFAQ cc/g	Densidad 5K g/cc	ISO BRT		Hunter b	
		Tipo	MW				% COP	H ₂ O ₂ #/ADMT			NaOH #/ADMT	0 días	1 día	0 días
22	CF416	1676	2500	5,34	-	8	-	-	18,8	0,128	75,3	77,0	9,37	8,57
23	CF416	1676	2500	5,34	-	8	5	-	18,5	0,132	77,1	83,5	8,62	5,61
24	CF416	1676	2500	5,34	-	8	5	2,5	18,6	0,133	79,7	84,0	7,51	5,29
25	CF416	1676	2500	5,34	-	8	-	-	17,3	0,162	80,3	80,2	7,20	7,33
26	CF416	1676	2500	5,34	-	8	5	-	17,6	0,157	80,8	81,7	7,05	6,87
27	CF416	1676	2500	5,34	-	8	5	2,5	-	0,169	81,7	82,9	6,68	5,99

* ejemplo no según la presente invención

Esto demuestra que la colocación de fósforo dentro de la cadena polimérica y un bajo peso molecular proporcionan una mejor reticulación y mejores propiedades.

5 Se puede apreciar que los dialquifosfinatos proporcionan un efecto autocatalítico que permite el uso de polímeros de peso molecular más bajo ya que hay más fosfinatos disponibles para iniciar la reacción de reticulación. Las muestras de Sokalan (Tipo, 15, 20, 25 y 30) con el catalizador requerido muestran una densidad 5K mejorada (una reducción en el valor) al aumentar el peso molecular. La observación es lo contrario para los agentes de reticulación fosfinados. Luego, el peso molecular se redujo adicionalmente para confirmar el efecto autocatalítico. El tipo 1708 (peso molecular ~ 1200) tiene una densidad 5K de 0,142 g/cc, que es mejor que el tipo 1676 (0,153 g/cc), en las condiciones descritas en la Tabla 3, al nivel de aplicación de 6 % COP. La misma tendencia se confirma al nivel de aplicación de 9 % COP: 0,117 (para el Tipo 1708) vs. 0,134 (para el Tipo 1676).

15 Los tiempos de penetración del Tipo 1676 se compararon con los tiempos de penetración del Tipo 1708 y el Tipo 1700 (peso molecular intermedio como se indicó anteriormente) en dos niveles de aplicación, 7 % y 9 % de agente de reticulación en la pulpa. Al 7 %, el tiempo de penetración fue de 1,37 segundos para el Tipo 1676, 1,12 segundos para el Tipo 1700 y 0,76 segundos para el Tipo 1708. Al 9 %, el tiempo de penetración fue de 2,22 segundos para el Tipo 1676, 1,30 segundos para el Tipo 1700 y 0,92 segundos para el Tipo 1708.

20 Se determinaron las viscosidades de algunos de los agentes de reticulación de PAA. Al 7 % de agente de reticulación sobre la pulpa, QRPX 1676 tenía una viscosidad Brookfield de 13,11 cP, el Tipo 1700 tenía una viscosidad Brookfield de 10,67 cP y el Tipo 1708 tenía una viscosidad Brookfield de 10,29 cP. Al 9 % de agente de reticulación en la pulpa, QRPX 1676 tenía una viscosidad Brookfield de 14,60 cP, el Tipo 1700 tenía una viscosidad Brookfield de 11,39 cP, y el Tipo 1708 tenía una viscosidad Brookfield de 10,93 cP.

25 Las viscosidades más bajas permiten una mejor penetración de la lámina de pulpa. La penetración de la lámina de pulpa es más rápida con agentes de reticulación de menor viscosidad. Hay un tiempo finito para que el agente de reticulación esté en la lámina de pulpa, por lo que una penetración más rápida de la lámina significa que se tratará más de la lámina de pulpa con el agente de reticulación y se reticularán más de las fibras en la operación de curado. Las fibras que no se tratan con el agente de reticulación no se reticularán. Así, un tiempo de penetración más rápido significa una reticulación más uniforme de las fibras. Una viscosidad más baja significa una penetración más rápida y se reticulan más fibras. Se pueden lograr tiempos de penetración de menos de 3 segundos, de menos de 2 segundos y de menos de 1 segundo.

35 Anteriormente se indicó que los agentes de reticulación fosfinados de la presente invención también proporcionan color y blancura mejorados. El índice de blancura de Aquaset 1676 se comparó con los productos BASF Sokalan (ver Tabla 2). El índice de blancura de la pulpa tratada con Aquaset fue de 71,22. El índice de blancura de la pulpa tratada con Sokalan PA 20 PN fue de 66,64, mientras que la tratada con Sokalan PA 30 CL PN fue de 63,1.

40 En la Tabla 4, el Índice de Blancura de Aquaset 1676 se comparó con Acumer 1020 (Tipo 1020) y Aquatreat AR900A (Tipo 900). Los agentes de reticulación se aplicaron al 8 % en peso en la pulpa. No se usó catalizador. La pulpa tratada con Aquaset se curó a 350 °F durante 7 minutos. Las pulpas tratadas con Acumer y Aquatreat se curaron a 356 °F durante 7 minutos. El índice de blancura de la pulpa tratada con Aquaset fue de 74,99. El índice de blancura de la pulpa tratada con Acumer fue 67,17. El índice de blancura de la pulpa tratada Aquatreat (Tipo 900) fue de 69,59.

45 En otro ejemplo más, el brillo ISO en % de una pulpa tratada con un agente de reticulación de ácido poliacrílico que tiene fósforo en la cadena (Tipo 1676) se comparó con dos pulpas reticuladas con un agente de reticulación de ácido poliacrílico que no tenía fósforo en la cadena, uno terminado con un fosfito (PO₃-terminado) y otro terminado con IPA (IPA-terminado). Los agentes de reticulación se aplicaron al 5 % en peso de agente de reticulación en la pulpa. Un conjunto se curó a 350 °F durante 7 minutos. Los valores de brillo ISO fueron 80,4 % para el agente de reticulación de ácido poliacrílico que contiene fósforo, 71,9 % para el control terminado con fosfito y 69,3 para el control terminado con IPA. Los índices de blancura correspondientes fueron 74,2 (para el Tipo 1676), 65,8 (para el PO₃-terminado) y 58,7 (para el IPA-terminado). Otro conjunto se curó a 370 °F durante 7 minutos. Los valores de brillo ISO fueron 75,9 % para el agente de reticulación de ácido poliacrílico que contiene fósforo, 69,1 % para el control terminado con fosfito y 64,1 para el control terminado con IPA. Los índices de blancura correspondientes fueron 67 (para el Tipo 1676), 61,1 (para PO₃-terminado) y 51 (para IPA-terminado).

55 En la Tabla 5 se comparan muestras reticuladas con 5,34 % COP Tipo 1676 (sin catalizador) y muestras blanqueadas con peróxido de hidrógeno e hidróxido de sodio, así como solo con peróxido de hidrógeno durante la etapa de humectación posterior al tratamiento. Se prepararon dos conjuntos de muestras. Un conjunto de muestras se curó a 380 °F durante 8 min. y el segundo conjunto - a 360 °F durante 8 min. Ambos casos muestran un brillo mejorado (valores más altos) y características de color (valores Hunter b más bajos) cuando se blanquean adicionalmente.

65 Las fibras celulósicas reticuladas con ácido poliacrílico de la invención se pueden incorporar ventajosamente en una variedad de productos, que incluyen, por ejemplo, tableros de papel, pañuelos, toallas y toallitas húmedas, y productos absorbentes para el cuidado personal, tales como pañales para bebé, productos para la incontinencia y productos para el cuidado femenino. Por lo tanto, en otro aspecto, la invención proporciona productos absorbentes que incluyen toallitas

ES 2 792 356 T3

húmedas, toallas y pañuelos, así como pañales para bebé, productos para la incontinencia de adultos y productos de higiene femenina que incluyen fibras celulósicas blanqueadas reticuladas con ácido poliacrílico.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Fibras celulósicas reticuladas individualizadas, dichas fibras tienen entre aproximadamente 1,0 % en peso y aproximadamente 10,0 % en peso de un agente de reticulación de ácido poliacrílico, calculado sobre una base de peso de fibra seca, reaccionadas con dichas fibras en una forma de enlace éster de reticulación intrafibra, en donde dicho agente de reticulación polimérico de ácido poliacrílico comprende fosfinato de dialquilo dentro de la cadena polimérica, dicho agente de reticulación tiene un peso molecular en el intervalo de 2300 a 2700 y una viscosidad Brookfield inferior a 200 cP.
- 10 2. Las fibras de la reivindicación 1, en donde un catalizador seleccionado de sales de metales alcalinos de ácidos que contienen fósforo, que incluyen ácido fosfórico, polifosfórico, fosforoso e hipofosforoso, e hipofosfito de sodio, está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5 por ciento en peso.
- 15 3. Las fibras de la reivindicación 1, en donde las fibras reticuladas se blanquean adicionalmente con una formulación que contiene peróxido de hidrógeno, de 0,04536 hasta 2,268 kilogramos/ADMT, e hidróxido de sodio, de 0,04536 hasta 2,268 kilogramos/ADMT.
- 20 4. Las fibras de la reivindicación 1, en donde las fibras reticuladas se blanquean adicionalmente solo con peróxido de hidrógeno, de 0,04536 hasta 2,268 kilogramos/ADMT.
- 25 5. Un método para formar fibras celulósicas reticuladas intrafibras químicamente individualizadas que comprende las etapas de:

aplicar un agente de reticulación de ácido poliacrílico a una esterilla de fibras celulósicas, en donde el agente de reticulación de ácido poliacrílico comprende fosfinato de dialquilo dentro de una cadena de ácido poliacrílico y tiene un peso molecular en el intervalo de 2300 a 2700 y una viscosidad Brookfield inferior a 200 cP;
separar la esterilla en fibras individualizadas; y
curar el agente de reticulación para formar fibras celulósicas individualizadas reticuladas con ácido poliacrílico.
- 30 6. El método de la reivindicación 5 en donde la temperatura del proceso de secado y/o curado está en el intervalo de 350 a 390 °F.
7. El método de la reivindicación 5 en donde no se usa catalizador con el agente de reticulación.
- 35 8. El método de la reivindicación 5 en donde se usa un catalizador con el agente de reticulación.
9. El método de la reivindicación 8 en donde el catalizador se selecciona de sales de metales alcalinos de ácidos que contienen fósforo, que incluyen ácido fosfórico, polifosfórico, fosforoso e hipofosforoso e hipofosfito de sodio.
- 40 10. El método de la reivindicación 5 en donde el tiempo de penetración de la red es inferior a 3 segundos.
- 45 11. El método de la reivindicación 5 en donde las fibras reticuladas se blanquean adicionalmente con una formulación que contiene peróxido de hidrógeno, de 0,04536 hasta 2,268 kilogramos/ADMT, e hidróxido de sodio, de 0,04536 hasta 2,268 kilogramos/ADMT, durante una etapa de humectación posterior al tratamiento.
- 50 12. El método de la reivindicación 5 en donde las fibras reticuladas se blanquean adicionalmente solo con peróxido de hidrógeno, de 0,04536 hasta 2,268 kilogramos/ADMT, durante una etapa de humectación posterior al tratamiento.
13. Las fibras de la reivindicación 1, en donde las fibras tienen mayor volumen húmedo, menor densidad 5K, mayor brillo ISO y menor Hunter b, en comparación con las fibras celulósicas reticuladas con agentes de reticulación poliacrílicos que no tienen fosfinatos en la cadena polimérica, o en comparación con fibras celulósicas reticuladas con agentes de reticulación de ácido poliacrílico que tienen fosfinatos en la cadena polimérica pero que tienen pesos moleculares más altos.